

1/3,AB/5 351 13205637 \$6,37 US .
Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rights reserved.

013205637

WPI Acc No: 2000-377510/200033

XRAM Acc No: C00-114409

XRPX Acc No: N00-283448

Production of insulating layer for heater for probe for determining oxygen concentration in gas mixture, e.g. internal combustion

engine exhaust gas involves sintering barium and/or strontium oxide with alumina

Patent Assignee: BOSCH GMBH ROBERT (BOSC)

Inventor: DIEHL L; FRIESE K

Number of Countries: 003 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 19853601	A1	20000525	DE 1053601	A	19981120	200033	B
JP 2000162174	A	20000616	JP 99327738	A	19991118	200036	
US 6367309	B1	20020409	US 99441974	A	19991117	200227	

Priority Applications (No Type Date): DE 1053601 A 19981120

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19853601	A1	5	G01N-027/417	
JP 2000162174	A	5	G01N-027/41	
US 6367309	B1		G01N-033/497	

Abstract (Basic): DE 19853601 A1

Abstract (Basic):

NOVELTY - Production of an insulating layer (60) for a heater (50)

for a probe (10) for determining the oxygen concentration in gas mixtures, especially exhaust gases from internal combustion engines,

comprises sintering a mixture of (a) barium oxide, strontium oxide and/or compounds forming such oxides on thermal treatment and (b) alumina.

USE - Used around a heater for a probe for determining the oxygen

concentration in gas mixtures, especially exhaust gases from internal

combustion engines (all claimed).

ADVANTAGE - The normal method of producing this type of insulating

layer by sintering with addition of flux containing alumina and silica

gives layers of very variable porosity. The results depend on the dry

milling conditions, distribution of flux, paste preparation and screen

printing conditions. As regulating these parameters is costly and

the

reproducibility is limited, much waste results. The present insulating

layer can be made reproducibly with homogeneous porosity. The distribution of the porosity depends on the barium and/or strontium components. As no silica is added, amorphous glass formation is avoided. Overall, the process significantly increases the life of

the

probe and greatly reduces the amount of waste.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows a section through a

probe of this type.

Probe (10)

Heater (50)

Insulating layer of sintered oxide mixture (60)

pp; 5 DwgNo 1/2



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 198 53 601 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
G 01 N 27/417
G 01 N 27/409

DE 198 53 601 A 1

⑯ Aktenzeichen: 198 53 601.1
⑯ Anmeldetag: 20. 11. 1998
⑯ Offenlegungstag: 25. 5. 2000

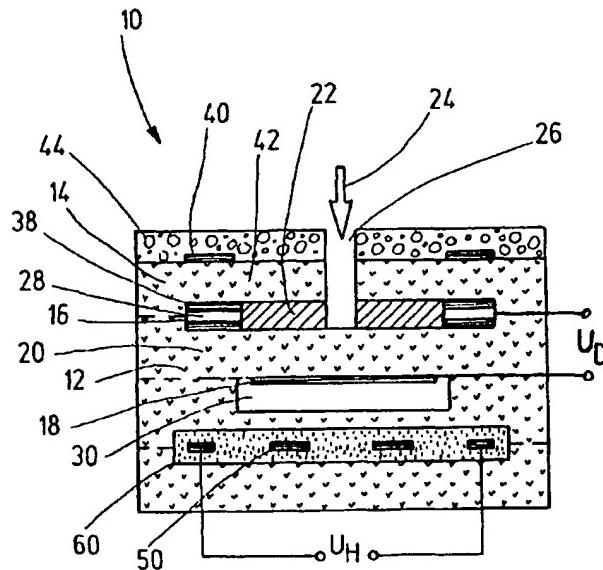
⑯ Anmelder:
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

⑯ Erfinder:
Diehl, Lothar, Dr., 70499 Stuttgart, DE; Friese,
Karl-Hermann, Dr., 71229 Leonberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verfahren zur Herstellung einer Isolationsschicht und Meßfühler

- ⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Isolationsschicht (60), eine Heizeinrichtung (50) für einen Meßfühler (10) zum Bestimmen einer Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen, insbesondere in Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen. Es ist vorgesehen, daß ein Gemisch aus Bariumoxid und/oder Strontiumoxid und Aluminiumoxid gesintert wird.



DE 198 53 601 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Isolationsschicht, insbesondere für eine Heizeinrichtung eines Meßföhlers zum Bestimmen einer Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen, insbesondere in Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen, und einen Meßföhler mit den im Oberbegriff des Anspruchs 6 genannten Merkmalen.

Stand der Technik

Meßföhler der gattungsgemäßen Art sind bekannt. Derartige Meßföhler dienen dazu, über die Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in dem Abgas der Verbrennungskraftmaschine, die Einstellung eines Kraftstoff-Luft-Gemisches zum Betreiben der Verbrennungskraftmaschine vorzugeben. Das Kraftstoff-Luft-Gemisch kann im sogenannten fetten Bereich vorliegen, das heißt, der Kraftstoff liegt im stöchiometrischen Überschuß vor, so daß im Abgas nur eine geringe Menge an Sauerstoff gegenüber anderen, teilweise unverbrannten Bestandteilen vorhanden ist. Im sogenannten mageren Bereich, bei dem der Sauerstoff der Luft in dem Kraftstoff-Luft-Gemisch überwiegt, ist eine Sauerstoffkonzentration in dem Abgas entsprechend hoch.

Zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration im Abgas sind sogenannte Lambdasonden bekannt, die im mageren Bereich einen Lambdawert > 1 , im fetten Bereich < 1 und im stöchiometrischen Bereich einen Lambdawert = 1 detektieren. Eine Nernst-Meßzelle des Meßföhlers liefert hierbei in bekannter Weise eine Detektionsspannung, die einer Schaltungsanordnung zugeführt wird. Die Detektionsspannung wird hierbei durch einen Sauerstoffkonzentrationsunterschied an einer dem Meßgas ausgesetzten Elektrode und einer einem Referenzgas ausgesetzten Elektrode der Nernst-Meßzelle ermittelt. Entsprechend der Sauerstoffkonzentration im Abgas steigt die Detektionsspannung an, oder diese sinkt ab. Zwischen den Elektroden der Nernst-Meßzelle ist hierbei ein Festelektrolytkörper angeordnet, der für die Sauerstoffionen leitfähig ist.

Derartige Meßföhler müssen im aktiven Bereich auf Temperaturen über zirka 300° erwärmt werden, um die notwendige Ionenleitfähigkeit des Festelektrolyten zu erreichen. Die Betriebstemperatur wird durch eine zusätzlich angeordnete Heizeinrichtung erreicht. Die Heizeinrichtung weist einen beispielsweise mäanderförmig angeordneten Heizleiter auf, der durch eine Isolationsschicht gegenüber dem Festelektrolyten abgedeckt ist. Der Heizleiter besteht beispielsweise aus einer Platinleiterbahn.

Die Isolationsschicht wird nach dem bisher bekannten Verfahren durch Zusatz von aluminiumoxid- und siliziumdioxidhaltigen Flußmitteln durch Sintern hergestellt. Als Flußmittel dienen beispielsweise Celsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) bildende Flußmittelrohstoffgemische.

Die Isolationsschicht soll dabei folgenden Erfordernissen genügen. Zum einen muß eine hinreichend hohe mechanische Stabilität gewährleistet sein, um den bei der Herstellung und beim Betrieb auftretenden Beanspruchungen zu genügen. Zum anderen soll die Isolationsschicht möglichst homogen aufgebaut sein, um das stellenweise Auftreten eines Leckstroms zu minimieren und die schädlichen Auswirkungen auf die mechanische Stabilität von Isolationsschicht und/oder Festelektrolyt zu unterdrücken. Nachteilig an dem bisherigen Verfahren ist dabei der inhomogene Aufbau der Isolationsschicht und eine technisch schwer reproduzierbare Restporösität.

Infolge der notwendigen Betriebstemperatur (300°) des Meßföhlers steigt die elektrische Leitfähigkeit des flußmittelhaltigen Aluminiumoxids, welches die Isolationsschicht

bildet. Partiell kann daher im heißen Zustand ein Leckstrom auftreten, wobei Sauerstoffionen im Festelektrolyten weiterfließen. Bei ausreichernder offener Porösität der Isolationsschicht dient hierbei als Sauerstoffquelle Luft. In dem Fall, daß durch verminderte Porösität der Sauerstoffzutritt aus der Luft behindert ist, wird der Sauerstoff dem Festelektrolyten, das heißt dem Zirkoniumdioxidgitter entzogen. Die partielle Reduktion des Festelektrolyten, sichtbar an der infolge auftretenden Schwarzfärbung, ermöglicht eine Elektronenleitung, die lawinenartig das Sensorelement durchzieht. Die partielle Reduktion geht einher mit einer Phasenumwandlung des Festelektrolyten, wobei die durch die Phasenumwandlung von metastabil tetragonalen ZrO_2 -Körnern in monoklinen ZrO_2 -Körnern mit größerem Gittervolumen ausgelösten Verspannungen zur Rißbildung führen können und damit den Heizer auch mechanisch schädigen können.

Die Porösität der Isolationsschicht ist bei dem bisher bekannten Verfahren stark abhängig von der Durchführung der Trockenmahlung des Rohstoffgemisches, von der Verteilung der Flußmittel Barium und Silizium, von der Pastenaufbereitung und von den Siebdruckbedingungen. Die Einstellung der Parameter ist aufwendig und die Reproduzierbarkeit ist eingeschränkt, so daß bei der Herstellung ein erhöhter Anteil an Ausschuß anfällt.

Des weiteren führt das Auftreten des obig erläuterten Leckstroms zu einer verkürzten Heizerlebensdauer, beziehungsweise durch die kompakte Bauart des Meßföhlers zu einem vollständigen funktionalen Versagen des Sensors.

Vorteile der Erfindung

Es wurde gefunden, daß eine Isolationsschicht mit homogener Porösität und in reproduzierbarer Weise herstellbar ist, wenn man die Herstellung mit einem Gemisch aus lediglich Aluminiumoxid, Bariumoxid und/oder Strontiumoxid und/oder beim Sintern durch thermische Zersetzung solche Oxide bildende Rohstoffe durchführt.

Der Zusatz von Bariumoxid und/oder Strontiumoxid kann in reiner oder gebundener Form erfolgen. Bevorzugt kommen dabei Bariumkarbonat oder Strontiumkarbonat in Betracht. Der Gewichtsanteil bei der Herstellung des Isolationsgrundstoffs liegt dabei für Bariumkarbonat und Strontiumkarbonat zwischen 3% und 20%, vorzugsweise bei 9 Gewichtsprozent. Weiterer Bestandteil des Isolationsgrundstoffs ist Aluminiumdioxid, vorzugsweise γ -Aluminiumoxid.

Die erläuterte Zusammensetzung des Isolationsgrundstoffs enthält im Gegensatz zu dem bisherigen Verfahren kein Siliziumoxid. Der Anteil bariumoxid-beziehungsweise strontiumoxidhaltiger Bestandteile ist stark erhöht. Damit wird zum einen die für die thermische Herstellung notwendige Sintertemperatur auf $< 1400^\circ\text{C}$ herabgesetzt und zum anderen weist die gebildete Isolationsschicht eine homogene Porösität auf. Die Verwendung glasbildender silikatischer Flußmittel in dem bisherigen Verfahren führt zu einer amorphen Isolationsschicht. Die glasig erstarrten Phasen verschließen dabei die für den Sauerstoffzutritt notwendigen Poren der Heizerisolierung und weisen dabei selbst eine erhöhte Ionenleitfähigkeit (Kationenleitfähigkeit) auf.

Der silikatfreie Isolationsgrundstoff gemäß der Erfindung ermöglicht die thermische Herstellung unter Vermeidung obig erläuteter amorphen Strukturen. Der Zusatz bariumoxid-beziehungsweise strontiumoxidhaltiger Verbindungen führt überraschenderweise zu besonders sinteraktiven Phasenumwandlungen, die durch die thermische Zersetzung unter Bildung besonders reaktiver Oxide hervorgerufen werden (Hedvall-Effekt). In gleicher Weise erhöht die Phasenumwandlung von γ -Aluminiumoxid-Körnern zu α -Alumini-

umoxid-Körnern die Sinteraktivität der Isolationsschicht. Die beim Sintern gebildeten Barium- und/oder Strontiumaluminat-Körner verleihen der Isolationsschicht eine hohe Festigkeit. Des weiteren kann durch den Zusatz von Porenbildnern, wie beispielsweise Karbonaten, die Porösität der Isolationsschicht zielgerichtet beeinflusst werden. Insgesamt führt daher die Verwendung des erfundungsgemäßen Isolationsgrundstoffs zu einer homogenen Porösität der Isolationsschicht.

Die Aufbereitung des Isolationsgrundstoffs ist im Vergleich zu dem bisherigen Verfahren vereinfacht, da die Verteilung der Porösität in der Isolation im wesentlichen von der barium- beziehungsweise strontiumhaltigen Komponente abhängt. Die durch siliziumhaltige Flüssmittel auftretenden, obig erläuterten Nachteile konnten in dem bisherigen Verfahren nur unter Beachtung zahlreicher Parameter, wie zum Beispiel der Durchführung der Trockenmahlung oder der Pastenaufbereitung, vermieden werden.

Insgesamt ist durch das erfundungsgemäße Verfahren die Lebensdauer des Meßföhlers erheblich erhöht. Die Reduktion des störenden Leckstroms mit der infolge auftretenden Schwarzfärbung des Festelektrolyten und Rißbildung in der Isolationsschicht führt daher bereits bei der Erstmessung zu einer deutlichen Minderung des Ausschlusses.

Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der Erfahrung ergeben sich aus den übrigen, in den Unteransprüchen genannten Merkmalen.

Zeichnungen

Die Erfindung wird nachfolgend in einem Ausführungsbeispiel anhand der zugehörigen Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Schnittdarstellung durch einen Meßföhler und
Fig. 2 einen vergrößerten Ausschnitt des Meßföhlers.

Beschreibung des Ausführungsbeispiels

In **Fig. 1** ist ein Meßföhler 10 in einer Schnittdarstellung durch einen Meßkopf gezeigt. Der Meßföhler 10 ist als planarer Breitbandmeßföhler ausgebildet und besteht aus einer Anzahl einzelner, übereinander angeordneter Schichten, die beispielsweise durch Foliengießen, Stanzen, Siebdrucken, Laminieren, Schneiden, Sintern, oder dergleichen strukturiert werden können. Auf die Erzielung des Schichtaufbaus soll im Rahmen der vorliegenden Beschreibung nicht näher eingegangen werden, da diese bekannt ist.

Der Meßföhler 10 dient der Bestimmung einer Sauerstoffkonzentration in Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen, um ein Steuersignal zur Einstellung eines Kraftstoff-Luft-Gemisches, mit dem die Verbrennungskraftmaschine betrieben wird, zu erhalten. Der Meßföhler 10 besitzt eine Nernst-Meßzelle 12 und eine Pumpmeßzelle 14. Die Nernst-Meßzelle 12 besitzt eine erste Elektrode 16 und eine zweite Elektrode 18 zwischen denen ein Festelektrolyt 20 angeordnet ist. Die Elektrode 16 ist über eine Diffusionsbarriere 22 dem zu messenden Abgas 24 ausgesetzt. Der Meßföhler 10 besitzt eine Meßöffnung 26, die mit dem Abgas 24 beaufschlagbar ist. Am Grund der Meßöffnung 26 erstreckt sich die Diffusionsbarriere 22, wobei es zur Ausbildung eines Hohlraumes 28 kommt, innerhalb dem die Elektrode 16 angeordnet ist. Die Elektrode 18 der Nernst-Meßzelle 12 ist einem Referenz-Luft-Kanal 30 zugeordnet und einem in dem Referenz-Luft-Kanal anliegenden Referenzgas, beispielsweise Luft, ausgesetzt. Der Festelektrolyt 20 besteht beispielsweise aus yttriumoxidstabilisiertem Zirkoniumoxid, während die Elektroden 16 und 18 beispielsweise aus Platin- und Zirkoniumoxid bestehen.

Der Meßföhler 10 ist mit einer hier nicht dargestellten Schaltungsanordnung verbunden, die der Auswertung von Signalen des Meßföhlers 10 und der Ansteuerung des Meßföhlers 10 dient. Die Elektroden 16 und 18 sind über geeignete Leiterbahnen verbunden, an denen eine Detektionsspannung UD der Nernst-Meßzelle 12 anliegt, mit der Schaltungsanordnung verbunden.

Die Pumpzelle 14 besteht aus einer ersten Elektrode 38 sowie einer zweiten Elektrode 40, zwischen denen ein Festelektrolyt 42 angeordnet ist. Der Festelektrolyt 42 besteht wiederum beispielsweise aus einem yttriumoxidstabilisierten Zirkoniumoxid, während die Elektroden 38 und 40 wiederum aus Platin- und Zirkoniumoxid bestehen. Die Elektrode 38 ist ebenfalls in dem Hohlraum 28 angeordnet und somit ebenfalls über die Diffusionsbarriere 22 dem Abgas 24 ausgesetzt. Die Elektrode 40 ist mit einer Schutzschicht 44 abgedeckt, die porös ist, so daß die Elektrode 40 dem Abgas 24 direkt ausgesetzt ist. Die Elektrode 40 ist mit der Schaltungsanordnung verbunden, während die Elektrode 38 mit der Elektrode 16 verbunden ist und mit dieser gemeinsam an der Schaltungsanordnung geschaltet ist.

Der Meßföhler 10 umfaßt ferner eine Heizeinrichtung 50, die von einem sogenannten Heizmäander gebildet wird und über geeignete Leiterbahnen mit der Schaltungsanordnung verbunden ist. Mittels einer Regelschaltung kann eine Heizspannung UH angelegt werden, so daß die Heizeinrichtung 50 zu- und beziehungsweise abschaltbar ist. Durch die Heizeinrichtung 50 ist der Meßföhler 10 auf eine Betriebstemperatur über zirka 300°C bringbar. Aufgrund der Geschwindigkeitsschwankungen des Abgases 24 und/oder Temperaturschwankungen des Abgases 24 wird der Meßföhler 10 über das Abgas 24 mit einer bestimmten schwankenden Wärmeenergie beaufschlagt. Je nach Aufheizung des Meßföhlers 10 über das Abgas 24 ist eine Zu- beziehungsweise Abschaltung der Heizeinrichtung 50 notwendig. Um die aktuelle Betriebstemperatur des Meßföhlers 10 zu ermitteln, besitzt die Schaltungsanordnung eine hier nicht näher dargestellte Meßschaltung. In Abhängigkeit der ermittelten Betriebstemperatur stellt die Meßschaltung ein Signal für die Heizungssteuerung bereit.

Zwischen der Heizeinrichtung 50 und dem Festelektrolyten 20 befindet sich eine Isolationsschicht 60. Diese Isolationsschicht 60 wird in dem erfundungsgemäßen Verfahren durch Sintern erzeugt.

Die Umsetzung kann im Temperaturbereich von 1350°C bis 1600°C, vorzugsweise von 1400°C, durchgeführt werden. Die Verweilzeit kann in weiten Grenzen schwanken. Es kann vorteilhaft sein, die Isolationsgrundstoffe vor der thermischen Behandlung in Abhängigkeit von den zu verwendenden Komponenten vorzubehandeln (zum Beispiel Trockenmahlung oder Pastenaufbereitung). Die Durchführung erfolgt unter den hier nicht näher erläuterten bekannten Siebdruckbedingungen.

Die Zusammensetzung des Isolationsgrundstoffs kann wie folgt variieren. Der Gewichtsanteil der bariumoxid- und/oder strontiumoxidhaltigen Komponente kann in dem Bereich zwischen 3% und 20%, vorzugsweise bei 5 bis 9%, liegen. Der Anteil von Aluminiumoxid kann entsprechend in dem Bereich zwischen 80% bis 97%, vorzugsweise bei 91%, liegen. Als Bariumoxidbeziehungsweise Strontiumoxidquelle dienen Bariumoxid und/oder Strontiumoxid und/oder Verbindungen, die durch thermische Zersetzung solche Oxide bilden, vorzugsweise Karbonate.

Die Möglichkeit einer technischen Durchführung des Verfahrens sei im folgenden am Beispiel der Herstellung der Isolationsschicht 60 mit einem Bariumkarbonatanteil von 9 Gewichtsprozent am Isolationsgrundstoff veranschaulicht.

Der Isolationsgrundstoff besteht aus einer Mischung von

Aluminiumoxid (Qualität CR85, Fa. Bajkowski) und 9 Gewichtsprozent Bariumkarbonat. Nach einer homogenen Durchmischung beider Komponenten wird das Gemisch durch Siebdruck auf das zu beschichtende Heizelement aufgebracht und auf zirka 1350–1400°C erhitzt. Hierbei kommt es zum einen zu einer thermischen Zersetzung des Karbonats, wobei Kohlendioxid freigesetzt wird und zum anderen entsteht hochreaktives Bariumoxid, das mit dem Aluminiumoxid Bariumaluminat bildet. Die Freisetzung von Kohlendioxid unterstützt die Bildung einer porösen Struktur. Das gebildete Aluminat besitzt eine hohe Festigkeit und genügt damit den technischen Anforderungen an die Isolationsschicht 60. Bedingt durch die Dotierung des Festelektrolyten 20, der beispielsweise bis zu 1,5% Siliziumdioxid enthält, kommt es in dem Randbereich der Isolation zur Ausbildung eines schmalen, dichter sinternden Bereiches 62 durch die Diffusion von Silizium in die Isolationsmatrix. Die Breite dieser Randzone 62 ist abhängig von dem Siliziumoxidgehalt des Festelektrolyten 20. Insgesamt ist dieser Randbereich 62 in seiner räumlichen Ausdehnung klein im Vergleich zu der Dicke der Isolationsschicht 60.

besteht.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Isolationsschicht 25 (60), eine Heizeinrichtung (50) für einen Meßfühler (10) zum Bestimmen einer Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen, insbesondere in Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus Bariumoxid und/oder Strontiumoxid und/oder Verbindungen, die bei einer thermischen Behandlung solche Oxide bilden und Aluminiumoxid gesintert wird.
2. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Bariumoxid und/oder -verbindungen und/oder Strontium in einem Anteil von 3 bis 20 Gewichtsprozent des Gemisches eingesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung 40 notwendige Sintertemperatur in einem Bereich von 1350° bis 1600° liegt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterung in oxidierender Atmosphäre erfolgt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Bariumkarbonat und/oder Strontiumkarbonat als Sinterhilfsmittel eingesetzt wird.
6. Meßfühler zum Bestimmen einer Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen, insbesondere in Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen, mit einem Sensorelement und einer dem Sensorelement zugeordneten Heizeinrichtung, wobei die Heizeinrichtung in einer Isolationsschicht angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, 50 daß die Isolationsschicht (60) im wesentlichen aus Bariumoxid und/oder Strontiumoxid und Aluminiumoxid und/oder aus Mischoxiden dieser Komponenten besteht.
7. Meßfühler nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Bariumoxid und/oder Strontiumoxid in einem Anteil von 3 bis 20 Gewichtsprozent vorliegt.
8. Meßfühler nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Isolationsschicht mindestens zu 90 Gew.-% aus Barium- und/oder Strontium- und Aluminium- 65 oxid und/oder aus Mischoxiden dieser Komponenten

- Leerseite -

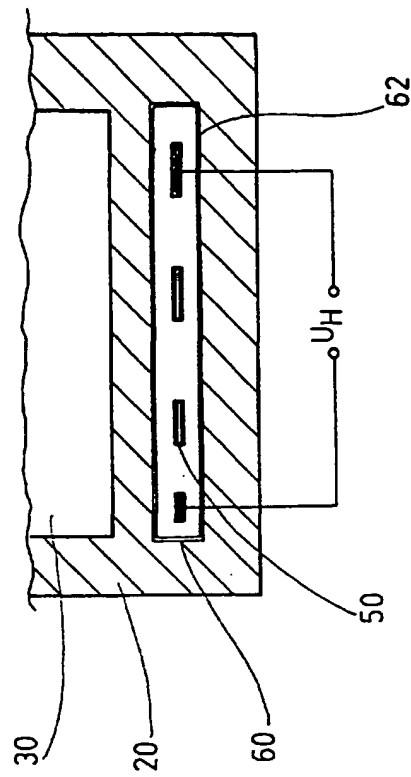


Fig. 2

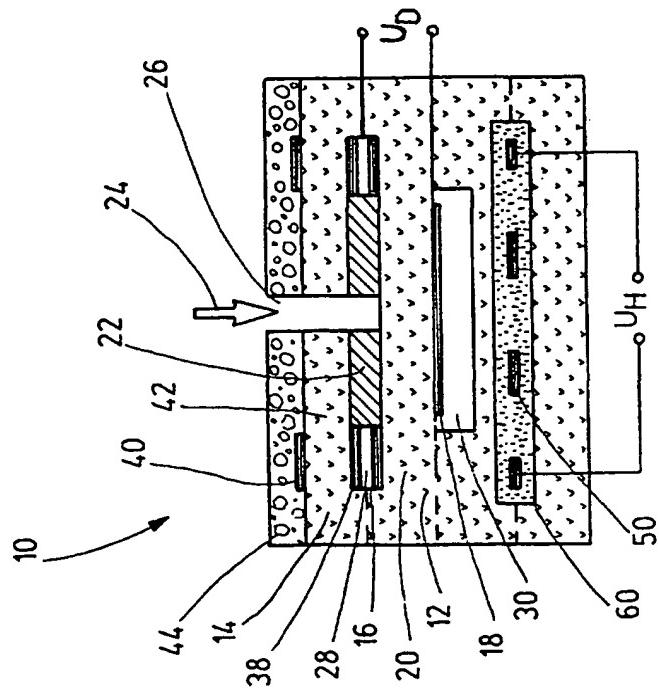


Fig. 1